

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151720

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-348897

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.2000

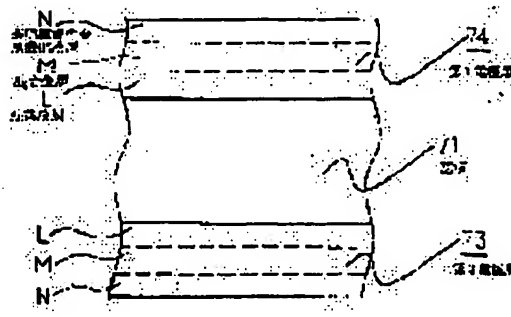
(72)Inventor : SATO KOKI

(54) THIN-FILM SOLAR CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film solar cell wherein the adhesion of the thin-film layers of first and third electrode layers is so improved that no peeling takes place after a long term use, resulting in improved reliability.

SOLUTION: A thin-film solar cell is provided wherein a first electrode layer, a photoelectric conversion layer, and a transparent electrode layer (a second electrode layer) are sequentially laminated as a lower electrode layer on the surface of a non-conductive substrate. Or a thin-film solar cell of an SCAF structure is provided which further comprises third and fourth electrode layers as a connection electrode layer which are formed on the rear surface of the substrate. Here, there are provided an Ag thin-film layer L where the first electrode layer or the first and third electrode layers are provided on a substrate 71 side, and a transparent conductive metal oxide film layer N where they are provided on the side opposite to it. Further, between the Ag thin-film layer L and the transparent conductive metal oxide film layer N, an Ag alloy layer M comprising another metal instead of Ag is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the thin film solar cell which comes to carry out the laminating of the 1st electrode layer as a bottom electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer (the 2nd electrode layer) to the front face of the substrate which has electric insulation one by one said 1st electrode layer The thin film solar cell characterized by coming to prepare Ag alloy layer which comes to have Ag thin film layer prepared in said substrate side, and the transparent conductive metal oxide-film layer prepared in the anti-substrate side, and contains other metals in Ag between said Ag thin film layer and a transparent conductive metal oxide-film layer.

[Claim 2] The photo-electric-conversion section which comes to carry out the laminating of the 1st electrode layer as a bottom electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer (the 2nd electrode layer) to the front face of the substrate which has electric insulation one by one, It has the 3rd electrode layer and the 4th electrode layer as a connection electrode layer which were formed in the rear face of said substrate. The connection hole and current collection hole which shifted the location mutually, came to carry out patterning of said photo-electric-conversion section and the connection electrode layer to a unit part, and formed them in said photo-electric-conversion stratification field are minded. In the thin film solar cell which patterning is carried out, and comes to connect a ***** unit photo-electric-conversion part (unit cell) with a serial electrically said 1st electrode layer and the 3rd electrode layer [each other on said front face] The thin film solar cell characterized by coming to prepare Ag alloy layer which comes to have Ag thin film layer prepared in said substrate side, and the transparent conductive metal oxide-film layer prepared in the anti-substrate side, and contains other metals in Ag between said Ag thin film layer and a transparent conductive metal oxide-film layer.

[Claim 3] Other metals contained in said Ag alloy layer in a thin film solar cell according to claim 1 or 2 are thin film solar cells characterized by carrying out to at least one of aluminum, Cr, and Ti.

[Claim 4] Setting to a thin film solar cell according to claim 1 or 2, the metallic oxide of said transparent conductive metal oxide-film layer is ZnO, ITO, and SnO₂. Thin film solar cell characterized by considering as inner either.

[Claim 5] The thin film solar cell characterized by replacing with the two-layer configuration of Ag alloy layer which contains other metals in a thin film solar cell according to claim 1 to 4 in Ag thin film layer and Ag which were prepared in said substrate side, making a substrate side into zero and making the content of other metals to Ag into 1 lamination which it comes to increase gradually towards said transparent conductive metal oxide-film layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the structure of a thin film solar cell, especially its metal-electrode layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Researches and developments of clean energy are furthered from the position of current and environmental protection. Especially, the solar battery attracts that the resource (sunlight) is infinite and attention since it is pollution-free.

[0003] The example of representation of the solar battery (photo-electric-conversion equipment) with which it comes to carry out series connection of two or more solar battery elements formed on the same substrate is a thin film solar cell.

[0004] It is thought that it becomes in use [a future solar battery] with a thin shape since a light weight, the low price of a manufacturing cost, and large-area-izing are easy for a thin film solar cell, and need is spreading also in the business use and the object for general residences which are used by attaching for a roof, an aperture, etc. of a building in addition to the object for electric power supplies.

[0005] As for the conventional thin film solar cell, what uses the glass substrate was common. In recent years, in lightweight-izing, workability, and mass-production nature, researches and developments of the flexible type solar battery using plastic film are furthered and put in practical use. Furthermore, the thing using the film substrate which carried out pre-insulation to the flexible metallic material is also developed. Taking advantage of this flexible nature, mass production method became possible by the manufacture approach of a roll two roll method or a stepping roll method.

[0006] Two or more formation of the optoelectric transducer (or cel) to which it comes to carry out the laminating of the photo-electric-conversion layer and the 2nd electrode (henceforth a transparent electrode) with which the above-mentioned thin film solar cell consists of the 1st electrode (henceforth a bottom electrode) and a thin film semiconductor layer on an electric insulation film substrate is carried out. An electrical potential difference required for the 1st electrode of the first optoelectric transducer and the 2nd electrode of the last optoelectric transducer can be made to output by repeating connecting electrically the 2nd electrode of the optoelectric transducer which adjoins the 1st electrode of a certain optoelectric transducer. For example, in order to alternating-current-ize with an inverter and to obtain alternating current 100V as a source of commercial power, as for the output voltage of a thin film solar cell, more than 100V is desirable, and series connection of several ten or more components is carried out in fact.

[0007] Such an optoelectric transducer and its series connection are formed by membrane formation of an electrode layer and a photo-electric-conversion layer, patterning of each class, and those combination procedures. As the configuration of the above-mentioned solar battery, and an example of the manufacture approach, the so-called SCAF (Series Connection through Apertures on Film) type of thin film solar cell is proposed by the applicant for this patent, for example, it is indicated at JP,10-233517,A or Japanese Patent Application No. No. 19306 [11 to].

[0008] Drawing 5 shows an example of the thin film solar cell indicated by above-mentioned JP,10-233517,A, it is a sectional view in alignment with the line [in / (a) and / in (b) / (a)] ABCD, and BQC, and (c) shows EE sectional view in (a). [a top view]

[0009] On the film substrate of the long picture which consists of flexible resin by electric insulation, one by one, the laminating of the 1st electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the 2nd electrode layer is carried out, the laminating of the 3rd electrode layer and the 4th electrode layer is carried out to the opposite side (rear face) of a film substrate, and the rear-face electrode is formed. A photo-electric-conversion layer is the pin junction of an amorphous silicon. As a charge of film substrate material, the film of polyimide, for example, a film with a thickness of 50 micrometers, is used.

[0010] As the quality of the material of a film, the film of polyethylenenaphthalate (PEN), a polyether ape phon (PES), poiyethylene terephthalate (PET), or an aramid system etc. can be used for others.

[0011] Next, it explains below per outline of a production process.

[0012] First, punch is used for a film substrate, the connection hole h1 is opened, silver is formed in thickness of 100nm by the spatter as the 1st electrode layer at one side (it considers as a side front) of a substrate, and, similarly a silver electrode is formed as the 3rd electrode layer in a field (it considers as a background) opposite to this. The 1st electrode layer and the 3rd electrode layer lap and flow with the wall of the connection hole h1.

[0013] As an electrode layer, in addition to silver (Ag), metals, such as aluminum, Cu, and Ti, may be formed by the spatter or electron beam evaporation, and it is good also considering a metal oxide film and metaled multilayers as an electrode layer. After membrane formation, laser beam machining of the 1st electrode layer is carried out to a predetermined configuration, and patterning of the bottom electrodes l1-l6 is carried out on a side front. The contiguity section of the bottom electrodes l1-l6 forms two separation lines g2 for separation of one separation line g2 with the between [the optoelectric transducers of the series connection of two trains], and periphery current carrying part f, and the bottom electrodes l1-l6 are surrounded by the separation line. After opening the current collection hole h2 using punch again, an a-Si layer is formed by plasma CVD as a photo-electric-conversion layer p on a side front. It considers as membrane formation of width of face W2 using a mask, and the same separation line as the 1st electrode layer is formed only between 2 train components by laser beam machining. In addition, said width of face W2 may straddle the connection hole h1.

[0014] Furthermore, a transparent electrode layer (ITO layer) is formed on a side front as the 2nd electrode layer. However, hang a mask on the both-sides edge of a substrate parallel to this between two element arrays, it is made not to form membranes to the connection hole h1, and membranes are formed only in the component section. As a transparent electrode layer, oxide conductive layers, such as SnO2 and ZnO, can be used in addition to ITO (indium tin oxide).

[0015] Subsequently, the layer which consists of low resistance electric conduction film, such as a metal membrane, as the 4th electrode layer all over a rear face is formed. By membrane formation of the 4th electrode, the 2nd electrode and the 4th electrode lap and flow in the wall of the current collection hole h2. On a side front, the separation line of the same pattern as a bottom electrode is put in by laser beam machining. Form the 2nd electrode u1-u6 according to individual, and laser beam machining of the 3rd electrode and the 4th electrode is carried out to coincidence on a background. The connection electrodes e12-e56 and the power ejection electrodes o1 and o2 are turned an individual exception, and in the periphery section of a substrate, the separation line g2 is formed so that it may lap with the separation line g3 on a side front, and one separation line is formed in contiguity inter-electrode.

[0016] There is a separation line g3 in the periphery which encloses all thin film solar cell components collectively, and the boundary where the series connection solar battery element of two trains adjoins (inside of the periphery current carrying part f). Every layer cannot be found into the separation line g3. There is a separation line g2 in the periphery which encloses all electrodes collectively, and the boundary where the series connection electrode of two trains adjoins on a background (inside of the periphery current carrying part f). Every layer cannot be found into the separation line g2.

[0017] In this way, they are electrode u1, a photo-electric-conversion layer, and the bottom electrode l1 on power ejection electrode o1-current collection hole h2-. - The connection hole h1-connection electrode e12- top electrode u2, a photo-electric-conversion layer, bottom electrode l2-connection electrode e23 -... The series connection of the optoelectric transducer of the order of the electrode l6-connection hole h1-power drawing electrode o2 is completed - top electrode u6, a photo-electric-conversion layer, and the bottom.

[0018] In addition, since the 3rd electrode layer and the 4th electrode layer are the same potentials electrically, they also have for convenience the thing of explanation to treat as an one-layer connection electrode layer in all in the following explanation.

[0019] For easy-izing of an understanding of structure, drawing 6 simplifies the configuration of a thin film solar cell, and shows it with a perspective view. In drawing 6, it separates into two or more unit units completely, respectively, and the connection electrode layer 63 formed in the rear face of the unit optoelectric transducer 62 formed in the front face of a substrate 61 and a substrate 61 shifts each separation location, and is formed. For this reason, the current generated in the photo-electric-conversion layer 65 which is the amorphous semiconductor part of a component 62 It is first brought together in the transparent electrode layer 66, and leads to the connection electrode layer 63 on the back through the current collection hole 67 (h2) formed in this transparent electrode layer field next. The bottom electrode layer 64 furthermore prolonged through the connection hole 68 (h1) for series connection formed in the outside of the transparent electrode layer field of a component in this connection electrode layer field on the outside of the transparent electrode layer field of the above-mentioned component and an adjacent component is reached, and series connection

of both components is performed.

[0020] The production process which the above-mentioned thin film solar cell simplified is shown in (g) from drawing 7 (a). After forming the connection hole 78 in this by using plastic film 71 as a substrate (process (a)) (process (b)) and forming the 1st electrode layer (bottom electrode) 74 and the 3rd electrode layer (some connection electrodes) 73 in both sides of a substrate (process (c)), the current collection hole 77 is formed in the connection hole 78 and predetermined distance detached building ***** (process (d)). Although there is a process which carries out laser beam machining of the 1st electrode layer (bottom electrode) 74 to a predetermined configuration, and carries out patterning of the bottom electrode between processes (c) (d), drawing of this process is omitted here.

[0021] Next, on the 1st electrode layer 74, while carrying out sequential formation of the transparent electrode layer 76 which is the semi-conductor layer 75 and the 2nd electrode layer used as a photo-electric-conversion layer (a process (e) and process (f)), the 4th electrode layer (connection electrode layer) 79 is formed on the 3rd electrode layer 73 (process (g)). Then, series connection structure as carried out separation processing of the thin film of the both sides of a substrate 71 and shown in drawing 6 is formed using a laser beam.

[0022] in addition -- although it sets to drawing 7 and each layer is illustrated for connection with the transparent electrode layer 76 and the 4th electrode layer 79 in the current collection hole h2 by two-layer in piles -- said drawing 2 -- setting -- electric -- much more -- ** -- it treats by carrying out and is illustrating by one layer.

[0023] By the way, as mentioned above, said 1st electrode layer may use metals, such as aluminum, Cu, and Ti, in addition to silver (Ag), or may use a transparent conductive metal oxide film and metaled multilayers further. The reason using these multilayers has little decline in the reflection factor according [the direction which formed the photo-electric-conversion layer through the transparent conductive metal oxide-film layer on the silver (Ag) 1st electrode layer compared with the case where a photo-electric-conversion layer is formed directly] to the counter diffusion of the 1st electrode layer and a photo-electric-conversion layer, and is because a reflection factor improves and the property of a solar battery improves.

[0024] As an example of the solar battery using the above-mentioned transparent conductive metal oxide film and metaled multilayers, the example of the solar battery indicated by JP,2000-58892,A is shown in drawing 8. The solar battery shown in drawing 8 is the example by which the thin film solar cell was formed in one side of a substrate, and in order to aim at an improvement of the photoelectric transfer characteristic by the optical confinement effectiveness, it shows the example in the case of using the front transparent electrode and rear-face electrode which have the surface irregularity structure which may produce scattered reflection.

[0025] drawing 8 -- setting -- 1 -- substrates, such as glass, and 2 -- a transparent conductive oxide film and 3 -- a tandem-type metal electrode and 4 -- exposure light and 10 -- a rear-face electrode and 11 -- a crystalline substance silicon system photo-electric-conversion unit and 101 -- in metal membranes, such as Ti, and 102, 1 conductivity-type layer and 112 show a crystalline substance silicon system photo-electric-conversion layer, and, as for metal membranes, such as Ag, and 103, 113 shows a reverse conductivity-type layer, as for transparent conductive oxide films, such as ZnO, and 111.

[0026] In the thin film solar cell of drawing 8, the compound layer containing the light reflex nature metal membrane 102 and the transparent conductive oxide film 103 is used as a rear-face electrode 10 arranged on a substrate 1. The light reflex nature metal membrane 102 is formed of approaches, such as vacuum deposition or a spatter, with the alloy containing one or it which was chosen from Ag, Au, aluminum, Cu, and Pt. For example, the high Ag layer 102 of light reflex nature is formed with a vacuum deposition method on a glass substrate 1 in the bottom with a substrate temperature of 200-300 degrees C. Moreover, the adhesion between a glass substrate 1 and the Ag layer 102 is raised by inserting the Ti layer 101 which has the thickness within the limits of 20-50nm between a glass substrate 1 and the Ag layer 102. In addition, such a Ti layer 101 is also formed by vacuum evaporation or the spatter. A zinc oxide is used as a transparent conductive oxide film 103.

[0027] In addition, in the thin film solar cell of said SCAF structure of drawing 5 -7, the above-mentioned transparent conductive metal oxide film and metaled multilayers may be used also for the 3rd electrode layer in addition to the 1st electrode layer. The reason is based on a manufacture process and based on the reason as following. Since membranes are formed by coincidence, the same lamination of the 1st electrode layer and the 3rd electrode layer is more convenient so that clearly [one] from the process (c) of said drawing 7. Moreover, as another reason, in the case of laser patterning of the connection electrode layer containing the 3rd electrode layer, when the 3rd electrode layer is Ag layer independent, absorbing [of a laser beam] may become inadequate and the workability of patterning may not be good. For the reason for the above, a transparent conductive metal oxide film and metaled multilayers are used also in the 3rd electrode layer.

[0028]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in the thin film solar cell which used the multilayers of a

transparent conductive metal oxide film and a metal-electrode thin film, the following problems were as mentioned above in a thin film solar cell which was indicated by above-mentioned JP,2000-58892,A, i.e., the 1st electrode layer, (rear-face electrode in drawing 8).

[0029] In the conventional thin film solar cell which used multilayers for said 1st electrode layer, when it was used under an environment whenever [high-humidity/temperature] for a long period of time, exfoliation was produced in the interface (for example, interface of Ag layer and a zinc-oxide layer) of a metal-electrode thin film and a transparent conductive metal oxide film, and there was a problem to which the property of a solar battery falls. Furthermore, when the multilayers of an alloy (for example, Ag alloy containing aluminum) and a transparent conductive metal oxide film were used, exfoliation arose in the interface of a substrate and Ag alloy, and there was a problem to which a property falls similarly by long-term use.

[0030] Said problem is a problem which exists similarly also in the 1st electrode layer and the 3rd electrode layer in a thin film solar cell of said SCAF structure.

[0031] Offering the thin film solar cell which was made in order to cancel the above troubles, and whose technical problem of this invention improved the adhesion force of each thin film layer in the 1st electrode layer or the 3rd electrode layer, and exfoliation did not arise by long-term use, and improved dependability has this invention.

[0032]

[Means for Solving the Problem] In the thin film solar cell which comes to carry out the laminating of the 1st electrode layer as a bottom electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer (the 2nd electrode layer) to the front face of the substrate which has electric insulation one by one according to invention of claim 1 in order to solve the above-mentioned technical problem Said 1st electrode layer shall come to prepare Ag alloy layer which comes to have Ag thin film layer prepared in said substrate side, and the transparent conductive metal oxide-film layer prepared in the anti-substrate side, and contains other metals in Ag between said Ag thin film layer and a transparent conductive metal oxide-film layer.

[0033] Although invention of said claim 1 is invention about the solar battery of the type which forms a thin film in one side of a substrate, its invention of claim 2 which applied the same configuration also in the thin film solar cell of SCAF structure is desirable. Namely, the photo-electric-conversion section which comes to carry out the laminating of the 1st electrode layer as a bottom electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer (the 2nd electrode layer) to the front face of the substrate which has electric insulation one by one, It has the 3rd electrode layer and the 4th electrode layer as a connection electrode layer which were formed in the rear face of said substrate. The connection hole and current collection hole which shifted the location mutually, came to carry out patterning of said photo-electric-conversion section and the connection electrode layer to a unit part, and formed them in said photo-electric-conversion stratification field are minded. In the thin film solar cell which patterning is carried out, and comes to connect a ***** unit photo-electric-conversion part (unit cell) with a serial electrically said 1st electrode layer and the 3rd electrode layer [each other on said front face] It shall come to prepare Ag alloy layer which comes to have Ag thin film layer prepared in said substrate side, and the transparent conductive metal oxide-film layer prepared in the anti-substrate side, and contains other metals in Ag between said Ag thin film layer and a transparent conductive metal oxide-film layer.

[0034] According to invention of said claim 1, or invention of claim 2, it is lost that the adhesion force of each thin film layer in the 1st electrode layer or the 3rd electrode layer improves, and exfoliation arises by long-term use so that clearly from the test result mentioned later. Although the reason is not necessarily clear, it can consider the following to one.

[0035] Since the direction of the bonding strength of the Ag alloy layer and the metal oxide-film layer which Ag alloy layer oxidized compared with an Ag independent, and were easy and oxidized surpasses the bonding strength of Ag independent layer and a metal oxide-film layer, when it inserts Ag alloy layer between Ag thin film layer and a transparent conductive metal oxide-film layer, it is thought that adhesion force improves. Furthermore, it is guessed from a viewpoint of a coefficient of thermal expansion that Ag alloy layer is what demonstrates a relaxation effect.

[0036] As an embodiment of invention of said claim 1, or invention of claim 2, invention of following claims 3 and 4 is suitable. That is, in a thin film solar cell according to claim 1 or 2, other metals contained in said Ag alloy layer are made into at least one of aluminum, Cr, and Ti (invention of claim 3).

[0037] Moreover, it sets to a thin film solar cell according to claim 1 or 2, and the metallic oxide of said transparent conductive metal oxide-film layer is ZnO, ITO, and SnO₂. It considers as inner either (invention of claim 4).

[0038] Furthermore, the same operation effectiveness as said invention is acquired by invention of following claim 5. That is, in a thin film solar cell according to claim 1 to 4, it replaces with the two-layer configuration of Ag alloy layer which contains other metals in Ag thin film layer and Ag which were prepared in said substrate side, and make a substrate side into zero and let the content of other metals to Ag be 1 lamination which it comes to increase gradually

towards said transparent conductive metal oxide-film layer.

[0039]

[Embodiment of the Invention] Based on a drawing, the example of this invention is described below.

[0040] Drawing 1 is the partial expanded sectional view having shown typically the 1st electrode layer and the 3rd electrode layer in a thin film solar cell of said SCAF structure. The outline manufacture process of a thin film solar cell is the same as the process shown in said drawing 7. Moreover, drawing 2 shows the outline configuration of the sputtering system which forms the 1st electrode layer and the 3rd electrode layer. Below, drawing 1, drawing 2, and drawing 7 explain the example of this invention.

[0041] As a substrate 71, the polyimide film of 50 micrometers of thickness was used by this example. As a substrate ingredient, insulating plastic film, such as PEN, PES, PET, or aramid, can be used in addition to the above. Moreover, the thickness of a substrate is not limited to said thickness.

[0042] First, the train of two or more connection holes 78 (h1) was formed in the position (refer to drawing 7 (b)). Then, the 3rd electrode layer 73 is formed in the field of the 1st electrode layer 74, and the it and the opposite side with a roll two roll sputtering system as shown in drawing 2 (refer to drawing 7 (c)).

[0043] The sputtering system shown in drawing 2 is an example of a direct-current RF sputtering system, and it has two or more cathode 8 with a target and heaters 9 into a reaction chamber 14, and the insulating substrate 5 begins to roll the meantime and is conveyed towards the rolling-up roll 13 from a roll 12 in it. In addition, it is begun to roll **** 6 and 7 shows [**] the roll for conveyance in 15 for a rolling-up room.

[0044] As a target, Ag target, the alloy target which uses Ag as a principal component, and the transparent conductive metallic-oxide target were arranged in order from the side to which the insulating substrate 5 is sent out, and every two each of each of said target were prepared in this example. the alloy target which uses Ag as a principal component in this example -- aluminum -- 0.3wt(s)% -- the included target -- using -- a transparent conductive metallic-oxide target -- aluminum -- 0.5wt(s)% -- the included ZnO target was used. With this equipment, the thin film of about 160nm thickness in total thickness was formed in the field of the 1st electrode layer 74, and the it and the opposite side as the 3rd electrode layer 73, respectively.

[0045] By the above, as shown in the partial expanded sectional view of drawing 1, the Ag thin film (layer L) Ag (alloy layer M) transparent conductive metal oxide-film layer (N) was formed in both sides of a substrate 71 from the substrate side. In addition, each thickness of the above (L), (M), and (N) set to about 50nm, 50nm, and 60nm, respectively, is the whole and could be about 160nm.

[0046] In addition, turn the addition of aluminum to Ag to a transparent conductive metal oxide-film layer (N) side, and the film of the above-mentioned Ag thin film layer (L) and Ag alloy layer (M) makes it increase from a substrate side gradually, is (M) M [(L) and] Combined, and is good also as film of one layer.

[0047] moreover -- as said alloy layer ingredient -- this example -- aluminum -- 0.3wt(s)% -- although included Ag alloy was used, Cr and Ti may be used for others instead of aluminum. Moreover, you may also contain in coincidence. Furthermore, if about 0.03wt%-1wt% is good, the effectiveness is small when an addition has few additions, and there are, problems, such as decline in the reflection factor of the Ag film itself and diffusion of the alloying element to the ZnO film, will generate it. [too many] Although ZnO was furthermore used as a transparent conductive metallic-oxide target by this example, other transparent conductive matter is sufficient, and it is ITO and SnO2. It can also use.

[0048] Moreover, although whichever of the 1st electrode layer 74 and the 3rd electrode layer 73 may be formed first, previous one has the preferably good 1st electrode layer 74.

[0049] Then, it is a predetermined number open beam (refer to drawing 7 (d)) about the train of the current collection hole 77 to a position. Although spacing of current collection **** was set to 5mm in the example, this spacing can be made into any value with a solar-battery pattern.

[0050] In addition, the configuration to which the surrounding die length becomes as long as possible as small [the hole configuration in this case does not necessarily need to be a circle, for example, / in order to raise a solar-battery property] as possible as for the area of the current collection hole 77 is good.

[0051] After passing through the above-mentioned process, the thin film semiconductor layer was formed as a photo-electric-conversion layer 75. In this example, one or more n-i-p junction was formed using the ingredient of the hydrogenation amorphous silicon (a-Si:H) system deposited by the usual glow discharge part solution method (refer to drawing 7 (e)).

[0052] Then, the transparent electrode layer was formed as the 2nd electrode layer 76 on the photo-electric-conversion layer 75. Although oxide electric conduction film, such as ITO and ZnO, could be used for this layer, the ITO film by the spatter was produced in this example (refer to drawing 7 (f)).

[0053] At the time of this film formation, the mask of the periphery of the connection hole 78 is carried out, and the film is made not to be formed in the connection hole formed first. Next, finally with the field in which the transparent

electrode layer was formed, the 4th electrode layer which becomes the substrate side of the opposite side from a metal membrane etc. was produced. Although nickel was used as an ingredient in this example, it is not limited to nickel. The film production approach is a spatter (refer to [drawing 7 \(g\)](#)).

[0054] After termination of the above film production process, with laser, the laminating of substrate both sides was cut in the predetermined configuration, and the thin film solar cell which consists of multistage series connection of an unit cell was formed.

[0055] About the thin film solar cell manufactured by this example, the comparative study with the conventional thin film solar cell was performed about the adhesion force of an electrode layer. The result is shown in [drawing 3](#). In [drawing 3](#), the thin film solar cell conventionally displayed as 1 shows the thin film solar cell which formed the thin film between the transparent conductive metal oxide-film layers (N) and substrates 71 in [drawing 1](#) only by Ag. moreover, the thin film between transparent conductive metal oxide-film layers (N) and substrates 71 -- aluminum -- 0.3wt(s)% -- the thin film solar cell formed with included Ag alloy is shown. [in / in the thin film solar cell conventionally displayed as 2 / [drawing 1](#)] Configurations other than the above presupposed that it is the same as that of the thin film solar cell of this invention.

[0056] [Drawing 3](#) shows the result measured by hauling trial about the adhesion force of each metal-electrode layer of the three above-mentioned kinds of thin film solar cells. In the case of the thin film solar cell of this invention, it exfoliated in the interface of a substrate 71 and Ag thin film layer (L), but the adhesion force showed the value conventionally higher than the thin film solar cell of 1 and 2 created for the comparison, as shown in [drawing 3](#).

[0057] In addition, conventionally, in the case of the thin film solar cell of 1, it exfoliated in the interface of a transparent conductive metal oxide-film layer (N) and the thin film formed only by Ag, and, in the case of the thin film solar cell of 2, exfoliated in the interface of a substrate 71 and the thin film formed with Ag alloy.

[0058] Next, where said three kinds of thin film solar cells are built into a modular form, it is left under the high-humidity/temperature of 85 degrees C and 95%RH, and the result of having measured the property change (change of solar-battery conversion efficiency) is shown in [drawing 4](#). Even if the thin film solar cell of this invention exceeds 3000H, there is less change of a property than this Fig., and it turns out that it is very stable as compared with other thin film solar cells.

[0059] By considering as the configuration which prepared Ag alloy layer which contains other metals for the 1st electrode layer 74 and the 3rd electrode layer 73 in Ag between Ag thin film layer by the side of a substrate, and the transparent conductive metal oxide-film layer by the side of an anti-substrate, the adhesion force in a field side became large, and the thin film solar cell of this invention became possible [obtaining the thin film solar cell which has high dependability] by that so that clearly from the above result.

[0060] In addition, at this example, although said SCAF type of thin film solar cell was indicated, even if it applies to the 1st electrode layer of the thin film solar cell which is not limited to this and equipped with the 1st electrode layer, the photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer on one side of an insulating substrate, it cannot be overemphasized that the same effectiveness is acquired. [0061]

[Effect of the Invention] In the thin film solar cell which comes to carry out the laminating of the 1st electrode layer as a bottom electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer (the 2nd electrode layer) to the front face of the substrate which has electric insulation one by one as mentioned above according to this invention Or the photo-electric-conversion section which comes to carry out the laminating of the 1st electrode layer as a bottom electrode layer, a photo-electric-conversion layer, and the transparent electrode layer (the 2nd electrode layer) to the front face of the substrate which has electric insulation one by one, It has the 3rd electrode layer and the 4th electrode layer as a connection electrode layer which were formed in the rear face of said substrate. The connection hole and current collection hole which shifted the location mutually, came to carry out patterning of said photo-electric-conversion section and the connection electrode layer to a unit part, and formed them in said photo-electric-conversion stratification field are minded. In the thin film solar cell which patterning is carried out, and comes to connect a ***** unit photo-electric-conversion part (unit cell) with a serial electrically [each other on said front face] It comes to have Ag thin film layer which prepared said 1st electrode layer or the 1st electrode layer, and the 3rd electrode layer in said substrate side, and the transparent conductive metal oxide-film layer prepared in the anti-substrate side. And between said Ag thin film layer and a transparent conductive metal oxide-film layer By coming to prepare Ag alloy layer containing other metals in Ag, the adhesion force of each thin film layer in the 1st electrode layer or the 3rd electrode layer improves, and exfoliation does not arise by long-term use, and a reliable thin film solar cell can be obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151720

(P2002-151720A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) IntCl.⁷

H01L 31/04

識別記号

F I

H01L 31/04

テームト* (参考)

M 5 F 0 5 1

S

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-348897 (P2000-348897)

(22) 出願日 平成12年11月16日 (2000.11.16)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 佐藤 広喜

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100075166

弁理士 山口 康 (外2名)

Fターム (参考) 5F051 BA14 BA17 EA02 EA09 EA10

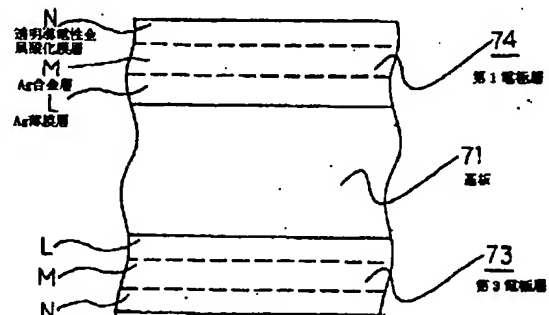
EA11 EA16 FA02 FA06 FA17

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 第1電極層や第3電極層における各薄膜層の付着力を向上して、長期使用により剥離が生ずることがなく、信頼性を向上した薄膜太陽電池を提供する。

【解決手段】 電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層 (第2電極層) を順次積層してなる薄膜太陽電池、または、基板の裏面に形成した接続電極層としての第3電極層および第4電極層をさらに備えたSCAF構造の薄膜太陽電池において、前記第1電極層、もしくは第1電極層および第3電極層を、基板71側に設けたAg薄膜層Lと、反基板側に設けた透明導電性金属酸化膜層Nとを有してなり、かつ、前記Ag薄膜層Lと透明導電性金属酸化膜層Nとの間に、Agに他の金属を含有するAg合金層Mを設けてなるものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層（第2電極層）を順次積層してなる薄膜太陽電池において、前記第1電極層は、前記基板側に設けたAg薄膜層と、反基板側に設けた透明導電性金属酸化膜層とを有してなり、かつ、前記Ag薄膜層と透明導電性金属酸化膜層との間に、Agに他の金属を含有するAg合金層を設けてなることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】 電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層（第2電極層）を順次積層してなる光電変換部と、前記基板の裏面に形成した接続電極層としての第3電極層および第4電極層とを備え、前記光電変換部および接続電極層を互いに位置をずらして単位部分にパターニングしてなり、前記光電変換層形成領域内に形成した接続孔ならびに集電孔を介して、前記表面上の互いにパターニングされて隣合う単位光電変換部分（ユニットセル）を電氣的に直列に接続してなる薄膜太陽電池において、

前記第1電極層および第3電極層は、前記基板側に設けたAg薄膜層と、反基板側に設けた透明導電性金属酸化膜層とを有してなり、かつ、前記Ag薄膜層と透明導電性金属酸化膜層との間に、Agに他の金属を含有するAg合金層を設けてなることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項3】 請求項1または2記載の薄膜太陽電池において、前記Ag合金層に含有する他の金属は、Al、Cr、Tiの内の少なくとも一つとすることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項4】 請求項1または2記載の薄膜太陽電池において、前記透明導電性金属酸化膜層の金属酸化物は、ZnO、ITO、SnO₂の内のいずれかであることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の薄膜太陽電池において、前記基板側に設けたAg薄膜層およびAgに他の金属を含有するAg合金層の2層構成に代えて、Agに対する他の金属の含有量を基板側をゼロとし前記透明導電性金属酸化膜層に向けて漸増してなる1層構成とすることを特徴とする薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、薄膜太陽電池、特にその金属電極層の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、環境保護の立場から、クリーンなエネルギーの研究開発が進められている。中でも、太陽電池はその資源（太陽光）が無限であること、無公害であることから注目を集めている。

【0003】同一基板上に形成された複数の太陽電池素子が、直列接続されてなる太陽電池（光電変換装置）の代表例は、薄膜太陽電池である。

【0004】薄膜太陽電池は、薄型で軽量、製造コストの安さ、大面積化が容易であることなどから、今後の太陽電池の主流となると考えられ、電力供給用以外に、建物の屋根や窓などにとりつけて利用される業務用、一般住宅用にも需要が広がってきている。

【0005】従来の薄膜太陽電池はガラス基板を用いているものが一般的であった。近年、軽量化、施工性、量産性においてプラスチックフィルムを用いたフレキシブルタイプの太陽電池の研究開発が進められ実用化されている。さらに、フレキシブルな金属材料に絶縁被覆したフィルム基板を用いたものも開発されている。このフレキシブル性を生かし、ロールツーロール方式やステッピングロール方式の製造方法により大量生産が可能となった。

【0006】上記の薄膜太陽電池は、電気絶縁性フィルム基板上に第1電極（以下、下電極ともいう）、薄膜半導体層からなる光電変換層および第2電極（以下、透明電極ともいう）が積層されてなる光電変換素子（またはセル）が複数形成されている。ある光電変換素子の第1電極と隣接する光電変換素子の第2電極を電氣的に接続することを繰り返すことにより、最初の光電変換素子の第1電極と最後の光電変換素子の第2電極とに必要な電圧を出力させることができる。例えば、インバータにより交流化し商用電力源として交流100Vを得るためには、薄膜太陽電池の出力電圧は100V以上が望ましく、実際には数10個以上の素子が直列接続される。

【0007】このような光電変換素子とその直列接続は、電極層と光電変換層の成膜と各層のパターニングおよびそれらの組み合わせ手順により形成される。上記太陽電池の構成および製造方法の一例として、本願出願人により、いわゆるSCAF（Series Connection through Apertures on Film）型の薄膜太陽電池が提案されており、例えば特開平10-233517号公報や特願平11-19306号に記載されている。

【0008】図5は、上記特開平10-233517号公報に記載された薄膜太陽電池の一例を示し、(a)は平面図、(b)は(a)における線ABCDおよびBQ Cに沿った断面図であり、(c)は(a)におけるE E断面図を示す。

【0009】電気絶縁性でフレキシブルな樹脂からなる長尺のフィルム基板上に、順次、第1電極層、光電変換層、第2電極層が積層され、フィルム基板の反対側（裏面）には第3電極層、第4電極層が積層され、裏面電極が形成されている。光電変換層は例えばアモルファスシリコンのpin接合である。フィルム基板用材料としては、ポリイミドのフィルム、例えば厚さ50μmのフィルムが用いられている。

【0010】フィルムの材質としては、他に、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、またはア

ラミド系のフィルムなどを用いることができる。

【0011】次に、製造工程の概要につき以下に説明する。

【0012】先ず、フィルム基板にパンチを用いて、接続孔h1を開け、基板の片側（表側とする）に第1電極層として、スパッタにより銀を、例えば100nmの厚さに成膜し、これと反対の面（裏側とする）には、第3電極層として、同じく銀電極を成膜する。接続孔h1の内壁で第1電極層と第3電極層とは重なり、導通する。

【0013】電極層としては、銀（Ag）以外に、Al、Cu、Ti等の金属をスパッタまたは電子ビーム蒸着等により成膜しても良く、金属酸化膜と金属の多層膜を電極層としても良い。成膜後、表側では、第1電極層を所定の形状にレーザ加工して、下電極11～16をパターンニングする。下電極11～16の隣接部は一本の分離線g2を、二列の直列接続の光電変換素子間および周縁導電部fとの分離のためには二本の分離線g2を形成し、下電極11～16は分離線により囲まれるようにする。再度パンチを用いて、集電孔h2を開けた後、表側に、光電変換層pとしてa-Si層をプラズマCVDにより成膜する。マスクを用いて幅W2の成膜とし、レーザ加工により二列素子の間だけに第1電極層と同じ分離線を形成する。なお、前記幅W2は、接続孔h1にまたがってもよい。

【0014】さらに第2電極層として表側に透明電極層（ITO層）を成膜する。但し、二つの素子列の間とこれに平行な基板の両側端部にはマスクを掛け接続孔h1には成膜しないようにし、素子部のみに成膜する。透明電極層としては、ITO（インジウムオキサイド）以外に、SnO₂、ZnOなどの酸化物導電層を用いることができる。

【0015】次いで裏面全面に第4電極層として金属膜などの低抵抗導電膜からなる層を成膜する。第4電極の成膜により、集電孔h2の内壁で第2電極と第4電極とが重なり、導通する。表側では、レーザ加工により下電極と同じパターンで分離線を入れ、個別の第2電極u1～u6を形成し、裏側では第3電極と第4電極とを同時にレーザ加工し、接続電極e12～e56、および電力取り出し電極o1、o2を個別化し、基板の周縁部では表側の分離線g3と重なるように分離線g2を形成し、隣接電極間には一本の分離線を形成する。

【0016】全ての薄膜太陽電池素子を一括して囲う周縁、および二列の直列接続太陽電池素子の隣接する境界には（周縁導電部fの内側）分離線g3がある。分離線g3の中にはどの層も無い。裏側では、全ての電極を一括して囲う周縁、および二列の直列接続電極の隣接する境界には（周縁導電部fの内側）分離線g2がある。分離線g2の中にはどの層も無い。

【0017】こうして、電力取り出し電極o1-集電孔h2-上電極u1、光電変換層、下電極11-接続孔h1-接続電極e12-上電極u2、光電変換層、下電極

12-接続電極e23-...-上電極u6、光電変換層、下電極16-接続孔h1-電力取り出し電極o2の順の光電変換素子の直列接続が完成する。

【0018】なお、第3電極層と第4電極層は電気的には同一の電位であるので、以下の説明においては説明の便宜上、併せて一層の接続電極層として扱うこともある。

【0019】図6は、構造の理解の容易化のために、薄膜太陽電池の構成を簡略化して斜視図で示したものである。図6において、基板61の表面に形成した単位光電変換素子62および基板61の裏面に形成した接続電極層63は、それぞれ複数の単位ユニットに完全に分離され、それぞれの分離位置をずらして形成されている。このため、素子62のアモルファス半導体部分である光電変換層65で発生した電流は、まず透明電極層66に集められ、次に該透明電極層領域に形成された集電孔67（h2）を介して背面の接続電極層63に通じ、さらに該接続電極層領域で素子の透明電極層領域の外側に形成された直列接続用の接続孔68（h1）を介して上記素子と隣り合う素子の透明電極層領域の外側に延びている下電極層64に達し、両素子の直列接続が行われている。

【0020】上記薄膜太陽電池の簡略化した製造工程を図7（a）から（g）に示す。プラスチックフィルム71を基板として（工程（a））、これに接続孔78を形成し（工程（b））、基板の両面に第1電極層（下電極）74および第3電極層（接続電極の一部）73を形成（工程（c））した後、接続孔78と所定の距離離れた位置に集電孔77を形成する（工程（d））。工程（c）と工程（d）との間に、第1電極層（下電極）74を所定の形状にレーザ加工して、下電極をパターンニングする工程があるが、ここではこの工程の図を省略している。

【0021】次に、第1電極層74の上に、光電変換層となる半導体層75および第2電極層である透明電極層76を順次形成するとともに（工程（e）および工程（f））、第3電極層73の上に第4電極層（接続電極層）79を形成する（工程（g））。この後、レーザビームを用いて、基板71の両側の薄膜を分離加工して図6に示すような直列接続構造を形成する。

【0022】なお、図7においては、集電孔h2内における透明電極層76と第4電極層79との接続をそれぞれの層を重ねて2層で図示しているが、前記図2においては、電気的に一層として扱い、1層で図示している。

【0023】ところで、前記第1電極層は前述のように、銀（Ag）以外に、Al、Cu、Ti等の金属を用いたり、さらに透明導電性金属酸化膜と金属の多層膜を用いる場合がある。この多層膜を用いる理由は、例えば、銀（Ag）の第1電極層上に、直接、光電変換層を形成する場合に比べて、透明導電性金属酸化膜層を介して光電変換層を形成した方が、第1電極層と光電変換層の相互拡散

による反射率の低下が少なく、反射率が向上して、太陽電池の特性が向上することによる。

【0024】上記透明導電性金属酸化膜と金属の多層膜を用いた太陽電池の一例として、例えば、特開2000-58892号公報に記載された太陽電池の例を、図8に示す。図8に示す太陽電池は、基板の片面に薄膜太陽電池が形成された例であって、光閉じ込め効果による光電変換特性の改善を図るために、乱反射を生じ得る表面凹凸構造を有する前面透明電極や裏面電極を用いる場合の例を示す。

【0025】図8において、1はガラス等の基板、2は透明導電性酸化膜、3は櫛型金属電極、4は照射光、10は裏面電極、11は結晶質シリコン系光電変換ユニット、101はTi等の金属膜、102はAg等の金属膜、103はZnO等の透明導電性酸化膜、111は1導電型層、112は結晶質シリコン系光電変換層、113は逆導電型層を示す。

【0026】図8の薄膜太陽電池においては、基板1上に配置される裏面電極10として、光反射性金属膜102と透明導電性酸化膜103を含む複合層が用いられる。光反射性金属膜102は、Ag、Au、Al、CuおよびPtから選択された1つまたはそれを含む合金によって、真空蒸着またはスパッタ等の方法によって形成される。たとえば、ガラス基板1上に光反射性の高いAg層102を200～300℃の基板温度の下に真空蒸着法によって形成する。また、ガラス基板1とAg層102との間に20～50nmの範囲内の厚さを有するTi層101を挿入することにより、ガラス基板1とAg層102との間の付着性を向上させる。なお、このようなTi層101も、蒸着またはスパッタによって形成する。透明導電性酸化膜103としては酸化亜鉛を用いる。

【0027】なお、前記図5～7のSCAF構造の薄膜太陽電池において、第1電極層以外に、第3電極層にも、上記透明導電性金属酸化膜と金属の多層膜を用いることがある。その理由は、製造プロセスによるもので、下記のとおり理由による。一つには、前記図7の工程(c)から明らかなように、第1電極層と第3電極層とは、同時に成膜されるので、同じ層構成の方が好都合である。また、別の理由として、第3電極層を含む接続電極層のレーザパターニングの際に、第3電極層がAg層単独の場合には、レーザ光の吸収が不十分となり、パターニングの加工性がよくない場合がある。上記理由により、第3電極層においても、透明導電性金属酸化膜と金属の多層膜が用いられる。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記特開2000-58892号公報に記載されたような薄膜太陽電池、即ち、第1電極層(図8における裏面電極)に、前述のように、透明導電性金属酸化膜と金属電極薄膜の

多層膜を用いた薄膜太陽電池においては、下記のような問題があった。

【0029】前記第1電極層に多層膜を用いた従来の薄膜太陽電池においては、高温高湿度環境下で長期間使用した場合に、金属電極薄膜と透明導電性金属酸化膜との界面(例えば、Ag層と酸化亜鉛層との界面)に剥離を生じ、太陽電池の特性が低下する問題があった。さらに、合金(例えばAlを含有するAg合金)と、透明導電性金属酸化膜との多層膜を用いた場合には、基板とAg合金との界面に剥離が生じ、長期使用により、同様に特性が低下する問題があった。

【0030】前記問題は、前記SCAF構造の薄膜太陽電池における第1電極層および第3電極層においても、同様に存在する問題である。

【0031】この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、この発明の課題は、第1電極層や第3電極層における各薄膜層の付着力を向上して、長期使用により剥離が生ずることがなく、信頼性を向上した薄膜太陽電池を提供することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するため、請求項1の発明によれば、電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層(第2電極層)を順次積層してなる薄膜太陽電池において、前記第1電極層は、前記基板側に設けたAg薄膜層と、反基板側に設けた透明導電性金属酸化膜層とを有してなり、かつ、前記Ag薄膜層と透明導電性金属酸化膜層との間に、Agに他の金属を含有するAg合金層を設けてなるものとする。

【0033】前記請求項1の発明は、基板の片面に薄膜を形成するタイプの太陽電池に関する発明であるが、SCAF構造の薄膜太陽電池においても同様の構成を適用した請求項2の発明が好ましい。即ち、電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層(第2電極層)を順次積層してなる光電変換部と、前記基板の裏面に形成した接続電極層としての第3電極層および第4電極層とを備え、前記光電変換部および接続電極層を互いに位置をずらして単位部分にパターニングしてなり、前記光電変換層形成領域内に形成した接続孔ならびに集電孔を介して、前記表面上の互いにパターニングされて隣合う単位光電変換部分(ユニットセル)を電気的に直列に接続してなる薄膜太陽電池において、前記第1電極層および第3電極層は、前記基板側に設けたAg薄膜層と、反基板側に設けた透明導電性金属酸化膜層とを有してなり、かつ、前記Ag薄膜層と透明導電性金属酸化膜層との間に、Agに他の金属を含有するAg合金層を設けてなるものとする。

【0034】前記請求項1の発明または請求項2の発明によれば、後述する試験結果から明らかなように、第1電極層や第3電極層における各薄膜層の付着力が向上

し、かつ長期使用により剥離が生ずることがなくなる。その理由は、かならずしも明確ではないが、ひとつには、下記が考えられる。

【0035】Ag合金層はAg単独に比べて酸化され易く、酸化されたAg合金層と金属酸化膜層との結合の方が、Ag単独層と金属酸化膜層との結合より優るので、Ag薄膜層と透明導電性金属酸化膜層との間にAg合金層を挿入することにより、付着力が向上すると考えられる。さらに、熱膨張係数の観点から、Ag合金層が緩和効果を発揮するものと推測される。

【0036】前記請求項1の発明または請求項2の発明の実施態様として、下記請求項3および4の発明が好適である。即ち、請求項1または2記載の薄膜太陽電池において、前記Ag合金層に含有する他の金属は、Al、Cr、Tiの内の少なくとも一つとする（請求項3の発明）。

【0037】また、請求項1または2記載の薄膜太陽電池において、前記透明導電性金属酸化膜層の金属酸化物は、ZnO、ITO、SnO₂の内のいずれかとする（請求項4の発明）。

【0038】さらに、下記請求項5の発明によっても、前記発明と同様の作用効果が得られる。即ち、請求項1ないし4のいずれかに記載の薄膜太陽電池において、前記基板側に設けたAg薄膜層およびAgに他の金属を含有するAg合金層の2層構成に代えて、Agに対する他の金属の含有量を基板側をゼロとし前記透明導電性金属酸化膜層に向けて漸増してなる1層構成とする。

【0039】

【発明の実施の形態】図面に基づき、本発明の実施例について以下に述べる。

【0040】図1は、前記SCAF構造の薄膜太陽電池における第1電極層および第3電極層を模式的に示した部分拡大断面図である。薄膜太陽電池の概略製造プロセスは、前記図7に示す工程と同様である。また、図2は、第1電極層および第3電極層を形成するスパッタリング装置の概略構成を示す。以下に、図1および図2ならびに図7により、この発明の実施例を説明する。

【0041】基板71としては、本実施例では、膜厚50μmのポリイミドフィルムを用いた。基板材料としては、上記以外にPEN、PES、PETまたはアラミドなどの絶縁性プラスチックフィルムを用いることができる。また、基板の膜厚は、前記厚さに限定されるものではない。

【0042】まず、所定の位置に複数個の接続孔78(h1)の列を形成した（図7(b)参照）。その後、図2に示すようなロールツーロールスパッタリング装置で第1電極層74、およびそれと反対側の面に第3電極層73を形成する（図7(c)参照）。

【0043】図2に示すスパッタリング装置は、直流高周波スパッタリング装置の一例で、反応室14の中に、複数のターゲット付陰極8とヒータ9とを備え、その間

を絶縁性基板5が、巻き出しロール12から、巻き取りロール13に向けて搬送される。なお、部番6は巻き出し室を、7は巻き取り室を、15は搬送用のロールを示す。

【0044】ターゲットとしては、絶縁性基板5が送り出される側から順に、Agターゲット、Agを主成分とする合金ターゲット、透明導電性金属酸化物ターゲットが配設され、前記各ターゲットは、本実施例においては、各2個ずつ設けた。本実施例において、Agを主成分とする合金ターゲットには、Alを0.3wt%含んだターゲットを用い、透明導電性金属酸化物ターゲットには、Alを0.5wt%含んだZnOターゲットを用いた。この装置により、第1電極層74、およびそれと反対側の面に第3電極層73として、それぞれ、トータル厚さ約160nm厚さの薄膜を形成した。

【0045】上記により、図1の部分拡大断面図に示すように、基板71の両面に、基板側から、Ag薄膜層(L)、Ag合金層(M)、透明導電性金属酸化膜層(N)を形成した。なお、前記(L)、(M)、(N)の各膜厚は、それぞれ約50nm、50nm、60nmとし、全体で、約160nmとした。

【0046】なお、上記Ag薄膜層(L)およびAg合金層(M)の膜は、基板側からAgに対するAlの添加量を、透明導電性金属酸化膜層(N)側に向けて徐々に増加させて、(L)、(M)併せて1層の膜としても良い。

【0047】また、前記合金層材料として、本実施例では、Alを0.3wt%含んだAg合金を用いたが、他にAlの代わりにCr、Tiを用いてもよい。また同時に含んでも良い。さらに、添加量は0.03wt%~1wt%程度が良く、添加量が少ないとその効果が小さく、多すぎるとAg膜自体の反射率の低下、およびZnO膜への添加元素の拡散などの問題が発生する。さらに本実施例では、透明導電性金属酸化物ターゲットとして、ZnOを用いたが、その他の透明導電性物質でも良く、ITO、SnO₂を用いることもできる。

【0048】また、第1電極層74、第3電極層73のどちらを先に形成しても良いが、好ましくは第1電極層74が先の方が良い。

【0049】この後、所定の位置に集電孔77の列を所定数開けた（図7(d)参照）。実施例では集電孔列の間隔を5mmとしたが、この間隔は太陽電池パターンにより任意の値とすることができる。

【0050】なお、この場合の孔形状は必ずしも円である必要はなく、例えば太陽電池特性を向上させるためには、集電孔77の面積はできるだけ小さく、かつ周辺の長さができる限り長くなる形状が良い。

【0051】上記工程を経た上で、光電変換層75として薄膜半導体層を形成した。本実施例では通常のグロー放電分解法により堆積される水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)系の材料を用いて、1つ以上のn-i-p接合

を形成した(図7(e)参照)。

【0052】その後、光電変換層75上に第2電極層76として透明電極層を形成した。この層にはITO、ZnOなどの酸化物導電膜を用いることができるが、本実施例ではスパッタによるITO膜を製膜した(図7(f)参照)。

【0053】この膜形成時には、接続孔78の周辺部をマスクして、始めに形成した接続孔には膜が形成されないようにする。次に透明電極層を形成した面とは反対側の基板面に金属膜などからなる第4電極層を最終的に製膜した。本実施例では材料としてNiを用いたが、Niに限定されるものではない。製膜方法はスパッタである(図7(g)参照)。

【0054】以上の製膜工程の終了後、レーザーにより、基板両面の積層を所定の形状に切断し、ユニットセルの多段直列接続からなる薄膜太陽電池を形成した。

【0055】本実施例で製作した薄膜太陽電池について、電極層の付着力に関して、従来の薄膜太陽電池との比較試験を行った。その結果を図3に示す。図3において、従来1と表示した薄膜太陽電池は、図1における透明導電性金属酸化膜層(N)と基板71との間の薄膜を、Agのみで形成した薄膜太陽電池を示す。また、従来2と表示した薄膜太陽電池は、図1における透明導電性金属酸化膜層(N)と基板71との間の薄膜を、Alを0.3wt%含んだAg合金で形成した薄膜太陽電池を示す。上記以外の構成は、本発明の薄膜太陽電池と同一とした。

【0056】図3は、上記3種類の薄膜太陽電池の各金属電極層の付着力について、引っ張り試験により測定した結果を示すものである。本発明の薄膜太陽電池の場合には、基板71とAg薄膜層(L)との界面で剥離するが、その付着力は、図3に示すように、比較のために作成した従来1および2の薄膜太陽電池よりも高い値を示した。

【0057】なお、従来1の薄膜太陽電池の場合には、透明導電性金属酸化膜層(N)とAgのみで形成した薄膜との界面で剥離し、従来2の薄膜太陽電池の場合には、基板71とAg合金で形成した薄膜との界面で剥離した。

【0058】次に、前記3種類の薄膜太陽電池をモジュールの形に組み込んだ状態で85℃、95%RHの高温高湿下に放置し、その特性変化(太陽電池変換効率の変化)を測定した結果を図4に示す。本図より、本発明の薄膜太陽電池は3000Hを超えても特性の変化は少なく、他の薄膜太陽電池と比較すると非常に安定していることがわかる。

【0059】以上の結果から明らかなように、本発明の薄膜太陽電池は、第1電極層74および第3電極層73を、基板側のAg薄膜層と反基板側の透明導電性金属酸化膜層との間に、Agに他の金属を含有するAg合金層

を設けた構成とすることにより、各界面での付着力が大きくなり、そのことにより、高い信頼性を有する薄膜太陽電池を得ることが可能となった。

【0060】なお、本実施例では、前記SCAF型の薄膜太陽電池について記載したが、これに限定されるものではなく、絶縁性基板の片面上に第1電極層、光電変換層および透明電極層を備えた薄膜太陽電池の第1電極層に適用しても、同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0061】

【発明の効果】この発明によれば前述のように、電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層(第2電極層)を順次積層してなる薄膜太陽電池において、もしくは、電気絶縁性を有する基板の表面に下電極層としての第1電極層、光電変換層、透明電極層(第2電極層)を順次積層してなる光電変換部と、前記基板の裏面に形成した接続電極層としての第3電極層および第4電極層とを備え、前記光電変換部および接続電極層を互いに位置をずらして単位部分にバタニングしてなり、前記光電変換層形成領域内に形成した接続孔ならびに集電孔を介して、前記表面上の互いにバタニングされて隣合う単位光電変換部分(ユニットセル)を電気的に直列に接続してなる薄膜太陽電池において、前記第1電極層、もしくは第1電極層および第3電極層を、前記基板側に設けたAg薄膜層と、反基板側に設けた透明導電性金属酸化膜層とを有してなり、かつ、前記Ag薄膜層と透明導電性金属酸化膜層との間に、Agに他の金属を含有するAg合金層を設けてなるものとすることにより、第1電極層と第3電極層における各薄膜層の付着力が向上し、かつ長期使用により剥離が生ずることがなく、信頼性の高い薄膜太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に関わる第1電極層および第3電極層の部分拡大断面図

【図2】この発明の実施例に関わるスパッタリング装置の一例の概略構成図

【図3】付着力について測定した結果の比較図

【図4】薄膜太陽電池の変換効率の変化を測定した結果の比較図

【図5】従来のSCAF型薄膜太陽電池の構成図

【図6】従来のSCAF型薄膜太陽電池の概略構成を示す斜視図

【図7】従来のSCAF型薄膜太陽電池の製造工程の概略を示す図

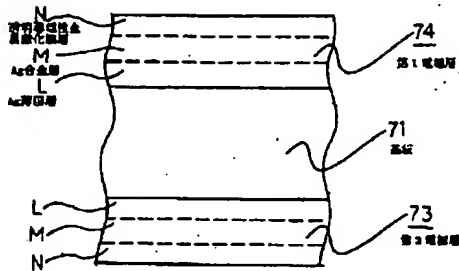
【図8】従来の異なる薄膜太陽電池の構成図

【符号の説明】

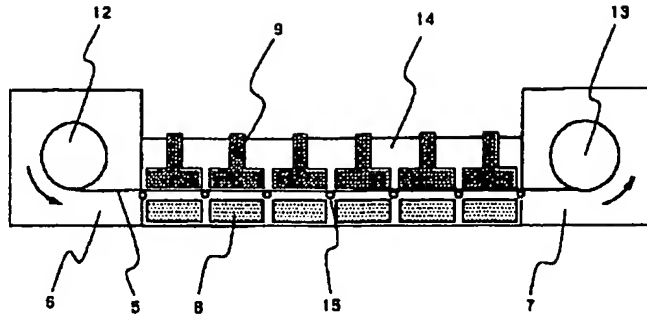
5, 61, 71: 基板、64, 74: 第1電極層(下電極層)、65, 75: 光電変換層、66, 76: 第2電極層(透明電極層)、73: 第3電極層、79: 第4電

極層、68、78：接統孔、67、77：集電孔、L：膜層。
Ag薄膜層、M：Ag合金層、N：透明導電性金屬酸化

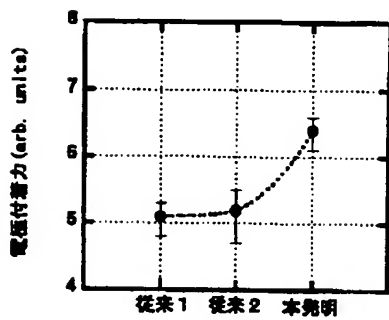
【図1】



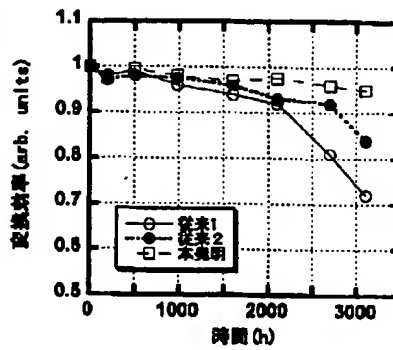
【図2】



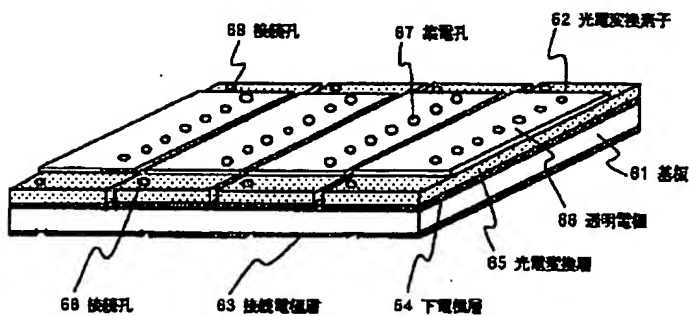
【図3】



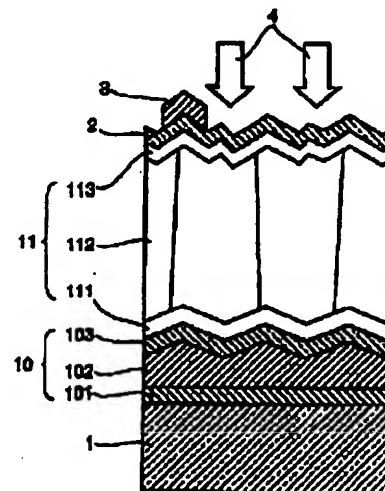
【図4】



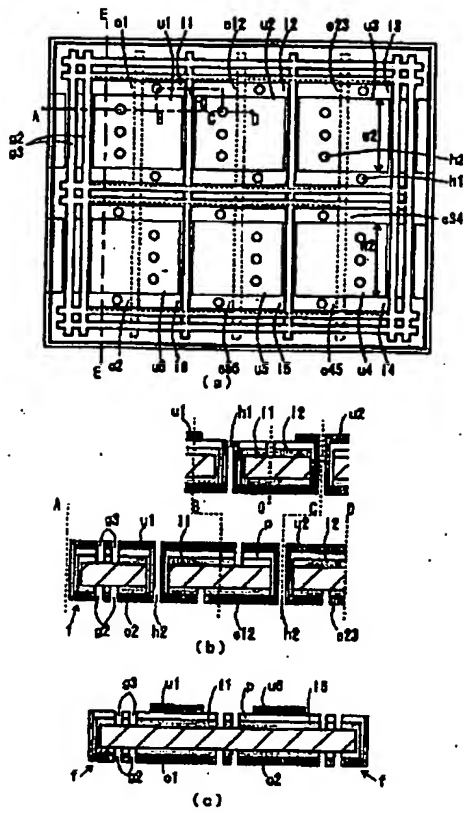
【図6】



【図8】



【図5】



【図7】

